

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231847
(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl. C08L 71/12
B32B 27/00
C08J 5/24
C08K 5/03
C08K 5/3477

(21)Application number : 07-039614
(22)Date of filing : 28.02.1995

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
(72)Inventor : FUJIKI TOMOYUKI

MISAWA HIDETO
ITO KOICHI

(54) POLYPHENYLENE OXIDE RESIN COMPOSITION AND PREPREG AND LAMINATE PREPARED BY
USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyphenylene oxide resin composition which can give a laminate and a prepreg excellent in water resistance, heat resistance and dimensional stability by adding a solvent to a mixture

comprising a polyphenylene oxide, triallyl isocyanurate, a compatibilizer and a specified flame retardant. CONSTITUTION: This composition is prepared by adding a solvent to a mixture comprising a polyphenylene oxide, triallyl isocyanurate, a compatibilizer and a flame retardant (a brominated organic compound inert to the polyphenylene oxide and triallyl isocyanurate). The flame retardant used should not be soluble in the solvent but should be dispersed therein. It is desirable that the brominated organic compound used as the flame retardant has a true density of 3.0 or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3289534

[Date of registration] 22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal /
decision of rejection]

Copyright (C) 1998-2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-231847

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 08 L 71/12	LQM		C 08 L 71/12	LQM
B 32 B 27/00	103		B 32 B 27/00	103
C 08 J 5/24	CEZ		C 08 J 5/24	CEZ
C 08 K 5/03			C 08 K 5/03	
5/3477			5/3477	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-39614	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成7年(1995)2月28日	(72)発明者	藤木 智之 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	三澤 英人 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	伊藤 幸一 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンオキサイド樹脂組成物並びにそれを用いた
積層板

プリブレグ及び

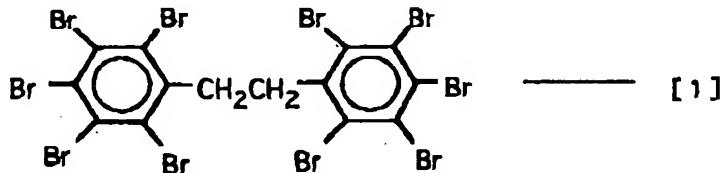
(57)【要約】

【目的】 耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点の向上を図ったポリフェニレンオキサイド樹脂組成物、このポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリブレグ及びこのプリブレグを用いた積層板を提供する。

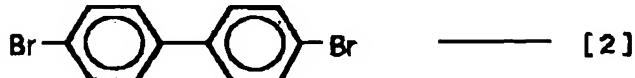
【構成】 PPO、TAIC、相溶化剤及び難燃剤を含有してなるPPO樹脂組成物に溶剤を添加したワニスにおいて、前記難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散し、真比重が3.0以下である。PPOを30~60重量部、TAICを35~62重量部の割合で含有し、かつ、臭素の含有量がPPO樹脂組成物全量に対して8~20重量%である。PPO樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させたプリブレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレート、相溶化剤及び難燃剤を含有してなるポリフェニレンオキサイド樹脂組成物に溶剤を添加したワニスにおいて、前記難燃剤が、ポリフェニレンオキサイド及びトリアリルイソシアヌレートに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散していることを特徴とするポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。



【化2】



【請求項4】 ポリフェニレンオキサイドを30~60重量部、トリアリルイソシアヌレートを35~62重量部の割合で含有し、かつ、臭素の含有量がポリフェニレンオキサイド樹脂組成物全量に対して8~20重量%である前記臭素化有機化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3いずれか記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4いずれか記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させてなるプリプレグ。

【請求項6】 請求項5記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形してなる積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プリント配線板等の絶縁材料として有用な、耐熱性を有するポリフェニレンオキサイド樹脂組成物並びにこのポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリプレグ及びこのプリプレグを用いた積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器は、搭載される半導体デバイスの高集積化とパッケージの精緻化、プリント配線板の高密度配線化及び接合、実装技術の向上に伴い、非常に進展しており、特に、移動体通信のような高周波数帯を利用する電子機器においては、進展が著しい。

【0003】 この種の電子機器を構成するプリント配線板は、多層化と微細配線化が同時並行しているが、情報処理の高速化に要求される信号伝達速度の高速化に、プリント配線板のインピーダンスコントロールが不可欠であり、高周波数帯になればなるほど、その要求は高くなる。このプリント配線板のインピーダンスコントロール

【請求項2】 前記臭素化有機化合物の真比重が3.0以下であることを特徴とする請求項1記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項3】 前記臭素化有機化合物が、下記の一般式〔1〕で表されるデカブロモジフェニルエタン又は下記の一般式〔2〕で表される4,4-ジブロモビフェニルであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【化1】



の良否は、回路幅や回路間隔等の寸法精度に左右される。ところが、従来の難燃剤を含む樹脂組成物による積層板では、熱膨張係数が大きいために寸法安定性が悪く、したがって、回路幅や回路間隔等が変動し、設計寸法精度が確保できず、そのインピーダンスコントロールは十分とは言えないものであった。

【0004】 このような要求の高周波数帯を利用する電子機器のプリント配線板には、誘電率や誘電損失等の高周波特性が優れている点でポリフェニレンオキサイド樹脂【ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂とも言う】が適しているが、耐熱性や寸法安定性が十分ではなかった。

【0005】

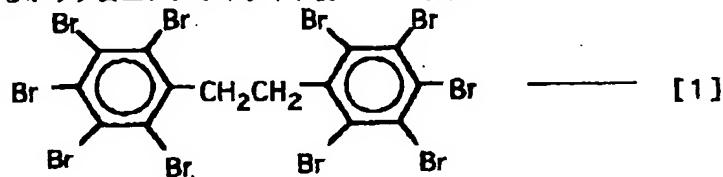
【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は、特願平5-236893号で、耐熱性の向上と寸法安定性の向上を図ったポリフェニレンオキサイド樹脂組成物と、このポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリプレグの製造方法、及び、このプリプレグを用いた積層板の製造方法を開示した。すなわち、ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートと反応するモノマレイミド基を有する反応性臭素化化合物とを含有してなるポリフェニレンオキサイド樹脂組成物と、このポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリプレグの製造方法、及び、このプリプレグを用いた積層板の製造方法である。ところが、このような、反応型、添加型等の溶解型の臭素化化合物を難燃剤として、ポリフェニレンオキサイド-トリアリルイソシアヌレート系に含有させた場合には、耐熱性や寸法安定性に効果があったが、積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点（Tg）等については、満足できるレベルには至っていなかった。

すなわち、吸湿耐熱性及びガラス転移点 (T_g) が低く、吸水率及び吸湿率が大きいため、部品実装時に問題が発生するといった傾向にあった。

【0006】本発明は前記の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、耐水性、耐温性、吸湿耐熱性及びガラス転移点の向上を図ったポリフェニレンオキサイド樹脂組成物、このポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリプレグ及びこのプリプレグを用いた積層板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るポリフェニレンオキサイド樹脂組成物は、ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレート、相溶化剤及び難燃剤を含有してなるポリフェニレンオキサイド樹



【0011】



【0012】本発明の請求項4に係るポリフェニレンオキサイド樹脂組成物は、ポリフェニレンオキサイドを30～60重量部、トリアリルイソシアヌレートを3.5～6.2重量部の割合で含有し、かつ、臭素の含有量がポリフェニレンオキサイド樹脂組成物全量に対して8～20重量%である前記臭素化有機化合物を含有することを特徴とする。

【0013】本発明の請求項5に係るプリプレグは、請求項1乃至請求項4いずれか記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させてなる。

【0014】本発明の請求項6に係る積層板は、請求項5記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形してなる。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられるポリフェニレンオキサイド（以下PPOと称する）（ポリフェニレンエーテル（PPE）とも言う）は、例えば、下記の一般式〔3〕で表される。

【0016】

脂組成物に溶剤を添加したワニスにおいて、前記難燃剤が、ポリフェニレンオキサイド及びトリアリルイソシアヌレートに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散していることを特徴とする。

【0008】本発明の請求項2に係るポリフェニレンオキサイド樹脂組成物は、前記臭素化有機化合物の真比重が3.0以下であることを特徴とする。

【0009】本発明の請求項3に係るポリフェニレンオキサイド樹脂組成物は、前記臭素化有機化合物が、下記の一般式〔1〕で表されるデカプロモジフェニルエタン又は下記の一般式〔2〕で表される4,4-ジプロモジフェニルであることを特徴とする。

【0010】

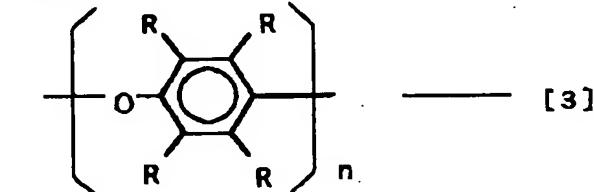
【化3】



【化4】



【化5】



式中、nは繰り返し単位数を表わし、
200～400の整数である。

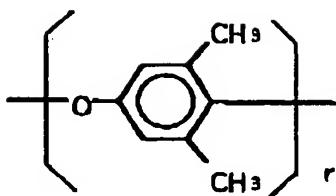
RはHまたは炭素数1～3の炭化水素基であり、

Rは同じ基でも異なる基でもよい。

【0017】上記の一般式〔3〕で表されるPPOの一例としては、下記の一般式〔4〕で表されるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)等が挙げられる。

【0018】

【化6】



[4]

(式中、rは繰り返し単位数を表わし、200～400の整数である。)

【0019】このようなPPOは、例えば、U.S.P.4,059,568号明細書に開示されている方法で合成することができる。特に限定するものでないが、例えば、重量平均分子量(Mw)が46,000～53,000で、数平均分子量(Mn)との比、すなわち、分子量分布(Mw/Mn)が4.0～4.5のPPOが好ましい。本来PPOは、熱可塑性樹脂であり、耐熱性と寸法安定性とを改良するために、このPPOとスチレン・ブタジエンブロックコポリマー、スチレン・イソブレンブロックコポリマー、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、マレイン変性ポリブタジエン、アクリル変性ポリブタジエン及びエポキシ変性ポリブタジエンからなる群から選ばれた少なくとも一種の相溶化剤とトリアリルイソシアヌレート(以下TAICと称する)とを含有したPPO樹脂組成物として用いられる。TAICは、そのモノマー(以下m-TAICと称する)及び/又はそのプレポリマー(以下p-TAICと称する)が用いられる。

【0020】本発明のPPO樹脂組成物の特徴は、PPO樹脂組成物を用いた積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点の向上を目的として、前記PPOとTAICに相溶化剤及び難燃剤を含有してなるPPO樹脂組成物に溶剤を添加したワニスにおいて、前記難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散している点にある。すなわち、熱可塑性のPPOと熱硬化性のTAICとを混合して硬化させると、相互侵入網目構造【IPN(Interpenetrating Polymer Net Work)】を形成し、耐熱性の高い積層板として極めて優れた構造となる。ところが、難燃剤が、不飽和結合を有する反応型の難燃剤、又は前記溶剤に溶解する溶解型の難燃剤である場合には、この難燃剤が、PPO-TAICのIPN中に侵入してIPNの形成を阻害し、その結果、TAICの未重合残渣が多く発生し、このPPO樹脂組成物を用いたプリプレグ及びこのプリプレグを用いた積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点(以下Tgと称する)が低下する。

【0021】したがって、難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散することにより、難燃剤が樹脂中にフィラーとして存在するため、PPO-TAICのIPNの形成を阻害せず、TAICが略完全に硬化し、良好な

IPNを形成するので、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びTgが向上するものと推察される。さらに、前記臭素化有機化合物の真比重が3.0以下であることが好ましい。すなわち、難燃剤である臭素化有機化合物の真比重が3.0を越える場合には、PPO樹脂組成物のワニス中で難燃剤が沈降し易くなり、常に攪拌しておかなければ、均一なワニスが得られず、作業性が悪くなってしまう。

【0022】例えば、前記臭素化有機化合物としては、前記の一般式(1)で表されるデカブロモジフェニルエタン又は前記の一般式(2)で表される4,4-ジブロモビフェニル等が挙げられる。

【0023】PPOを30～60重量部、TAICを35～62重量部の割合で含有するのが好ましい。すなわち、PPOが30重量部未満で、TAICが62重量部を越える割合の場合には、積層板が脆くなり、PPOが60重量部を越え、TAICが35重量部未満の割合の場合には、十分なIPNの形成ができない。さらに、臭素の含有量がPPO樹脂組成物全量に対して8～20重量%である前記臭素化有機化合物を含有することが好ましい。すなわち、臭素の含有量がPPO樹脂組成物全量に対して8重量%未満の場合には、積層板の難燃性が低下し、UL規格の94V-0のレベルの難燃性を維持できなくなり、20重量%を越える場合には、積層板を製造する加熱加圧成形時に臭素(Br)が解離し、積層板の表面に析出するため、耐熱性が低下する傾向を示す。

【0024】本発明のPPO樹脂組成物は、基材に含浸してプリプレグを得るために、まずPPO、TAIC及び前記臭素化有機化合物と必要に応じて加えられる前記相溶化剤とを有機溶媒とを混合し、ワニスに調製して用いられる。この有機溶媒としては、前記臭素化有機化合物を溶解せず、樹脂成分を溶解し、かつ反応に悪影響を及ぼすものでなければ特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン等のケトン類、ジブチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素等の適当な有機溶媒を一種あるいは二種以上を混合して用いられる。前記ワニスの樹脂固形分の濃度は、ワニスを基材に含浸する作業に応じて適当に調整すればよく、例えば50～90重量%が適当である。

【0025】前記のように調製されたワニスを基材に含浸し、さらに加熱乾燥し有機溶媒を蒸発させてプリプレ

グを得る。前記の基材としては、有機繊維やガラス繊維の織布または不織布を用いる。この基材への含浸量は、プリプレグ中の樹脂固形分の重量比率が35重量%以上になるようになるのが好ましい。一般に基材の誘電率は樹脂のそれよりも大きく、それゆえに、このプリプレグを用いて得られた積層板の誘電率は小さくするには、プリプレグ中の樹脂固形分の含有量を前記重量比率より多くすると良い。例えば、基材にEガラス布を用いたプリプレグが37重量%以上の樹脂固形分の含有量では誘電率3.7以下を達成することができ、基材にDガラス布を用いたプリプレグが45重量%以上の樹脂固形分の含有量では誘電率3.2以下を達成することができる。

【0026】本発明においては、前記のプリプレグを用いて積層板を作製することができる。詳しく説明すると、本発明のプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に銅箔等の金属箔を重ねたものを加熱加圧成形することにより、積層一体化された両面金属箔張り又は片面金属箔張り積層板を作製することができる。この積層板の金属箔をエッチング加工等して回路形成することによってプリント配線板を得ることができ、さらには、このプリント配線板を内層用プリント配線板として、本発明のプリプレグを間に介して複数枚重ねると共に、その最外層に金属箔を重ねたものを加熱加圧成形することによって、多層プリント配線板を作製することができる。なお、成形条件は、本発明の樹脂組成物の原料の配合比率により異なり、特に限定するものでないが、一般的には温度170℃以上230℃以下、圧力1.0kg/cm²以上5.0kg/cm²以下の条件で適切な時間、加熱加圧するのが好ましく、さらに、加熱加圧終了後に圧力を開放して150℃以上250℃以下で再加熱すると樹脂固形分の硬化をより促進させることができる。このようにして得られたPPO樹脂組成物はPPOの特性が損なわれず、誘電特性等の高周波特性が優れたものであって、しかも、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点が改良された優れたものである。

【0027】以上により、本発明に係るPPO樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させて得たプリプレグ、及びこのプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形するして得た積層板によると、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点が高く優れている。

【0028】

【作用】本発明の請求項1に係るPPO樹脂組成物では、PPO、TAIC、相溶化剤及び難燃剤を含有してなるPPO樹脂組成物に溶剤を添加下ワニスにおいて、前記難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散しているので、熱可塑性のPPOと熱硬化性のTAICとを混合して硬化させると、相互侵入網目構造(IPN)を形成し、耐熱性の高い積層板として極めて優れた構造となる。ところ

が、難燃剤が、不飽和結合を有する反応型の難燃剤又は前記溶剤に溶解する溶解型の難燃剤である場合には、この難燃剤が、PPO-TAICのIPN中に侵入してIPNの形成を阻害し、その結果、TAICの未重合残渣が多く発生し、このPPO樹脂組成物を用いたプリプレグ及びこのプリプレグを用いた積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点(以下Tgと称する)が低下する。したがって、難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散することにより、難燃剤が樹脂中にフィラーとして存在するため、PPO-TAICのIPNの形成を阻害せず、TAICが略完全に硬化し、良好なIPNを形成するものと推察される。

【0029】本発明の請求項2に係るPPO樹脂組成物では、難燃剤である臭素化有機化合物の真比重が3.0以下であるので、PPO樹脂組成物のワニス中で難燃剤が沈降し難く、基材への含浸作業時に、攪拌を常時しなくても均一なワニスが得られる。

【0030】本発明の請求項3に係るPPO樹脂組成物では、前記臭素化有機化合物が、上記の一般式(1)で表されるデカブロモジフェニルエタン又は上記の一般式(2)で表される4,4-ジブロモビフェニルであるで、PPO-TAICのIPNの形成を阻害せず、TAICが略完全に硬化し、良好なIPNを形成するものと推察される。

【0031】本発明の請求項4に係るPPO樹脂組成物では、PPOを30~60重量部、TAICを35~62重量部の割合で含有するので、IPNが形成されるので、耐熱性に優れる。すなわち、PPOが30重量部未満で、TAICが62重量部を越える割合の場合には、積層板が脆くなり、PPOが60重量部を越え、TAICが35重量部未満の割合の場合には、十分なIPNの形成ができない。さらに、臭素の含有量がPPO樹脂組成物全量に対して8~20重量%である前記臭素化有機化合物を含有するので、難燃性に優れる。すなわち、臭素の含有量がPPO樹脂組成物全量に対して8重量%未満の場合には、積層板の難燃性が低下し、UL規格の94V-0のレベルの難燃性を維持できなくなり、20重量%を越える場合には、積層板を製造する加熱加圧成形時に臭素(Br)が解離し、積層板の表面に析出するため、耐熱性が低下する傾向を示す。

【0032】本発明の請求項5に係るプリプレグでは、請求項1乃至請求項4いずれか記載のPPO樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させるので、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高い。

【0033】本発明の請求項6に係る積層板では、請求項5記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形するので、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高い。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例により、具体的に説明する。

【0035】(実施例1) 表1の配合に示すように、上記の一般式(4)で表されるPPO(日本ジーイーブラスチックス株式会社製:商品名ノリルPX9701)40重量部、m-TAIC(日本化成株式会社製)45重量部、p-TAIC(第一工業製薬株式会社製:商品名P-TAIC-1000C)10重量部、相溶化剤としてスチレン・ブタジエン・ブロックコポリマー(旭化成工業株式会社製:商品名タフブレンA)5重量部、難燃剤として臭素化有機化合物である上記の一般式(1)で表されるデカブロモジフェニルエタン(三井東圧ファイン株式会社製:商品名プラネロンBDE、82.3Br%)を22.6重量部及び開始剤として α 、 α' ビス(1-ブチルバーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂株式会社製:商品名PB-P)1.5重量部を配合し、これを溶剤であるトリクロロエチレン中で混合、分散、溶解してPPO樹脂組成物のワニスを得た。前記難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であるので、PPO樹脂組成物であるワニス中で、前記難燃剤は、前記溶剤には溶解せず、分散していた。このワニスをEガラスクロス(旭シェーベル株式会社製:商品名216L)に含浸させた後、温度120°C、5分間の条件で加熱乾燥し、溶媒を除去して樹脂含有量35重量%のプリブレグを得た。この1枚のプリブレグの両面に銅箔(DT箔)を貼着して温度170°C、圧力50kg/cm²、180分間の成形条件で加熱加圧し、その後、圧力開放下で乾燥機にて温度230°C、2時間の条件で再加熱して、内層プリント配線板用の両面銅張積層板を得た。この内層プリント配線板用の両面銅張積層板にパターンを形成してコアとし、このコアの両面にそれぞれ、2枚ずつプリブレグを重ね、その上下両側に厚さ70μmの銅箔(ST箔)を重ねて、温度170°C、圧力50kg/cm²、180分間の成形条件で加熱加圧し、その後、圧力開放下で乾燥機にて温度230°C、2時間の条件で再加熱して、プリント配線板用の両面銅張積層板を得た。得られた両面銅張積層板を50mm×50mmにカットして、積層板の吸湿耐熱性用のサンプルとした。

【0036】5枚のプリブレグを重ね、その上下両側に

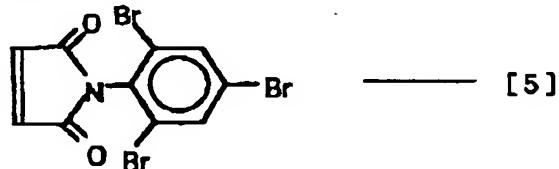
厚さ70μmの銅箔(ST箔)を重ねて、温度170°C、圧力50kg/cm²、180分間の成形条件で加熱加圧し、その後、圧力開放下で乾燥機にて温度230°C、2時間の条件で再加熱して、プリント配線板用の両面銅張積層板を得た。得られた両面銅張積層板の表面の銅箔をエッチングして除去し、50mm×50mmにカットして、ガラス転移点(Tg)、吸水率及び吸湿率用のサンプルとした。

【0037】前記サンプルを用いて、積層板の吸湿耐熱性、ガラス転移点(Tg)、吸水率及び吸湿率を測定し、表1に示した。

【0038】(比較例1)実施例1において、デカブロモジフェニルエタンに代えて、不飽和結合を有する反応型の難燃剤である反応性臭素化化合物として、下記の一般式(5)で表されるN-(2,4,6-トリブロモフェニル)マレイミド(三井東圧ファイン株式会社製:商品名TBP-MI、58.5Br%)を35重量部用いた以外は、実施例1と同様にしてPPO樹脂組成物、プリブレグ及び積層板を得て、積層板の吸湿耐熱性、ガラス転移点(Tg)、吸水率及び吸湿率を測定し、表1に示した。

【0039】

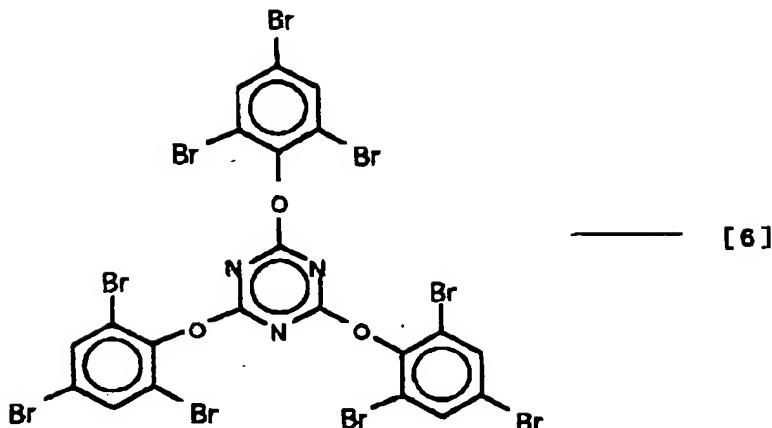
【化7】



【0040】(比較例2)実施例1において、デカブロモジフェニルエタンに代えて、前記溶剤(トリクロロエチレン)に溶解する溶解型の難燃剤である下記の一般式(6)で表される添加型難燃剤(日産化学株式会社製:商品名SR-245、67.4Br%)を29.1重量部用いた以外は、実施例1と同様にしてPPO樹脂組成物、プリブレグ及び積層板を得て、積層板の吸湿耐熱性、ガラス転移点(Tg)、吸水率及び吸湿率を測定し、表1に示した。

【0041】

【化8】



【0042】なお、PPO樹脂組成物のガラス転移点(T_g)は、IPC-TM-650, 2.4.24の熱力学的解析法に準じて、TMAを用いて求めた。

【0043】吸湿耐熱性は、得られた5.0mm×5.0mmの両面銅張積層板を、100°C、2時間煮沸するD-2/100及び135°C、2気圧、2時間のプレッシャークリッカーテスト(PCT)を行い、それぞれ、サンプル数5個で、260°Cの半田槽中に20秒間浸漬したもののフクレの発生の有無を目視で観察した。例えば、5個中フクレの発生が無かったものについては、0/5、5個中フクレの発生が5個あったものについては、5/5と記して表1に示した。

【0044】吸水率は、JIS-C6481に準じて、E-24/50+D-24/23で測定した。すなわち、50°Cで24時間乾燥し、23°Cで24時間、水に浸漬することにより、吸水率を測定した。吸湿率は、E-24/50+C-24/60/95で測定した。すなわち、50°Cで24時間乾燥し、23°Cで24時間、相対湿度95%、60°Cで24時間調湿することにより、吸湿率を測定した。吸水率及び吸湿率の測定に用いるサンプルは、得られた積層板の表面銅箔をエッチング後5mm×5mmにカットしたものを用いた。

【0045】

【表1】

		実施例1	比較例1	比較例2
配 重 量 部 一 部 合	PPO	40	40	40
	m-TAIC	45	45	45
	p-TAIC	10	10	10
	相溶化剤	5	5	5
	難燃剤(15Br%)	22.6	35	29.1
	開始剤	1.5	1.5	1.5
評 吸 耐 耐 吸 吸	吸湿 D-2/100	フクレ発生無し(0/5)	フクレ発生有り(4/5不可)	フクレ発生有り(2/5不可)
	耐熱性 PCT	フクレ発生無し(0/5)	フクレ発生有り(5/5不可)	フクレ発生有り(5/5不可)
	T_g [°C]	180	170	125
	吸水率 [%]	0.13	0.43	0.30
価 値	吸湿率 [%]	0.09	0.23	0.24

【0046】表1から、実施例1は比較例1及び比較例2に比べて、得られたPPO樹脂組成物のガラス転移点が高く、加えて、積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性が良好であることが確認できた。

【0047】

【発明の効果】本発明の請求項1に係るPPO樹脂組成物によると、難燃剤が、PPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散しているので、熱可塑性のPPOと熱硬化性のTAICとを混合して硬化させると、相互侵入網目構造(IPN)を形成し、耐熱性の高い積層板として極めて優れた構造となるので、ガラス転移点が高く、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れたプリプレグ及び積層板が得られる。

【0048】本発明の請求項2に係るPPO樹脂組成物によると、PPO樹脂組成物のワニス中で難燃剤が沈降し難く、基材への含浸作業時に、搅拌を常時しなくても均一なワニスが得られるので、作業性が向上する。

【0049】本発明の請求項3に係るPPO樹脂組成物によると、臭素化有機化合物が、デカブロモジフェニルエタン又は4,4-ジブロモビフェニルであるので、PPO-TAICのIPNの形成を阻害せず、TAICが略完全に硬化し、良好なIPNを形成するので、ガラス転移点が高く、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れたプリプレグ及び積層板が得られる。

【0050】本発明の請求項4に係るPPO樹脂組成物によると、PPOを3.0~6.0重量部、TAICを3.5~6.2重量部及び前記臭素化有機化合物を8~2.0重量

部の割合で含有するので、ガラス転移点が高く、難燃性、耐熱性及び耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れたプリプレグ及び積層板が得られる。

【0051】本発明の請求項5に係るプリプレグによると、請求項1乃至請求項4いずれか記載のPPO樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させて、

耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れた積層板に用いるプリプレグが得られる。

【0052】本発明の請求項6に係る積層板によると、請求項5記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形するので、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れた積層板が得られる。